

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



61

Int. Cl.:

H 01 m, 27/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.:

21 k9, 27/02

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1916 296

Aktenzeichen: P 19 16 296.0

Anmeldetag: 29. März 1969

Offenlegungstag: 22. Oktober 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Steigerung der Aktivität von Brennstoffzellenanoden

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Battelle-Institut e. V., 6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Binder, Dr. Horst, 6361 Petterweil; Köhling, Alfons; Linder, Werner;  
6231 Niederhöchstadt; Kuhn, Dr. Wolfgang; Sandstede, Dr. Gerd;  
6000 Frankfurt

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1916 296

9123100000

● 10. 70 009 843/970

10/70

F-3650-01, 14/69

27. März 1969

KRU/rig

1916296

BATTELLE - INSTITUT E.V., Frankfurt/Main

=====

Verfahren zur Steigerung der Aktivität von Brennstoffzellenanoden

=====

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Aktivität von porösen Elektroden, die Wolframcarbid der chemischen Formel WC enthalten, für die anodische Oxydation von Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Brennstoffen, die Wasserstoff enthalten, in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit saurem Elektrolyten.

000843/0970

BAD ORIGINAL

Es ist im allgemeinen erwünscht, für Wasserstoff-Brennstoffzellen saure Elektrolyte zu verwenden, um die bei alkalischen Elektrolyten eintretende Carbonatisierung durch kohlenstoffhaltige Verunreinigungen des Brennstoffes oder durch den Kohlendioxidgehalt der Luft zu vermeiden. Als Katalysator dienen gewöhnlich Platin oder Platinmetalle. Einer breiteren Anwendung der Platinmetalle steht indessen ihr hoher Preis und ihre Seltenheit entgegen. Daher wird seit vielen Jahren in zahlreichen Laboratorien nach Stoffen gesucht, die in ausreichender Menge preiswert zur Verfügung stehen und neben der selbstverständlich erforderlichen katalytischen Aktivität eine hohe Beständigkeit gegen heiße Säure haben.

Eine Reihe von binären Verbindungen der Übergangsmetalle, einzeln oder in Mischungen, sind als Katalysatoren vorgeschlagen worden (G. Bianchi u. Mitarbeiter, Z. phys. Chem. 226 (1964), 40 - 58; französische Patentschrift 1 436 504; US-Patentschrift 3 380 856). Sie sind aber nur in wenigen Fällen ausreichend säurebeständig, zumindest bei anodischer Belastung, und auch in sehr verschiedenem Maße katalytisch

aktiv. Eine gewisse Sonderstellung nimmt aus dieser Gruppe das Wolframcarbid, WC, ein. Es ist sehr beständig gegen heiße ( $80^{\circ}\text{C}$ ) 6-normale Schwefelsäure und ist in der Lage, die anodische Wasserstoffoxydation zu katalysieren. (H. Böhm und F.A. Pohl, Wissenschaftliche Berichte AEG-Telefunken 41 (1968), 46 - 49). Als Katalysator eignet sich Wolframcarbid in feinverteilter Form, wie es durch Mahlen gröberer Materials oder durch geeignete Abscheidungsverfahren hergestellt werden kann (vgl. z.B. R. Kiefer und F. Benesovsky: Hartstoffe (Wien 1963), 44 ff. und 170 ff.). Allerdings ist die katalytische Aktivität solcher Präparate nicht sehr hoch, so daß sich nur geringe Stromdichten erzielen lassen. Außerdem ist die Aktivität von Proben aus verschiedenen Herstellungsansätzen, auch bei Laborpräparaten, sehr verschieden. Weiter ist das Wolframcarbid nur bis zu einer Bezugsspannung von etwa + 300 bis + 500 mV (alle Bezugsspannungen beziehen sich im folgenden auf eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung bei gleicher Temperatur) beständig. Oberhalb dieser Bezugsspannung korrodiert es, jedenfalls in Abwesenheit eines oxydierbaren Brennstoffs.

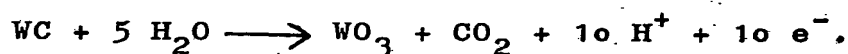
BAD ORIGINAL

009843/0970

Die Korrosion läßt sich am einfachsten durch die Aufnahme periodischer, potentiodynamischer Stromspannungskurven nach der Dreieckspannungsmethode (H. Binder und Mitarbeiter; Chem.-Ing.-Tech., 40 (1968) 543) nachweisen. Im Spannungsbereich von 0 bis + 300 mV zeigt eine Elektrode mit Wolframcarbid als Katalysator (die Herstellung einer solchen Elektrode wird weiter unten beschrieben) in 2-normaler Schwefelsäure bei 70°C ohne Zufuhr eines Brennstoffes z.B. die in Fig. 1 dargestellte Kurve. Die Geschwindigkeit der Bezugsspannungsänderung,  $dU/dt$ , betrug 40 mV/min. Im Koordinatensystem ist in der Y-Achse die Bezugsspannung in mV und in der X-Achse die Stromdichte in  $\text{mA/cm}^2$  eingetragen, wobei der anodische Strom positiv und der kathodische Strom negativ bezeichnet wird. Die von der Kurve umschlossenen Flächen, die bei einer konstanten Bezugsspannungsänderung  $dU/dt$  einer äquivalenten Ladungsmenge entsprechen, sind für den anodischen und kathodischen Teil des Kurvenzugs gleich groß; die Elektrode ist also beständig. Anders ist es jedoch, wenn der Bezugsspannungsbereich zu höheren Bezugsspannungen erweitert wird. Dabei zeigt sich, je nach Herstellungsbedingungen des Wolframcarbids, oberhalb von + 300 bis + 500 mV ein starker

009843/0970

anodischer Strom, dem kein äquivalenter kathodischer Strom mehr entspricht, und der dementsprechend eine Korrosion anzeigt (Fig. 2; man beachte den gegenüber Fig. 1 geänderten Abszissenmaßstab!). Wird der Versuch so ausgeführt, daß die Elektrode frei in den Elektrolyten eintaucht, dann ist eine Gasentwicklung deutlich zu erkennen. Der Kohlenstoff des WC wird also bis zum  $\text{CO}_2$  oxydiert. Diese Reaktion kann durch folgende Bruttogleichung beschrieben werden:



Mit fortschreitender Korrosion des WC wird der Korrosionsstrom kleiner (Fig. 3), wohl, weil sich eine passivierende Oxidschicht auf der Elektrode ausbildet. Das auf der Elektrodenoberfläche gebildete Oxid ist für den Wasserstoffumsatz inaktiv, so daß auch die Aktivität der Elektrode bei einer nachfolgenden Messung geringer gefunden wird (s. Beispiel 1, Nr. 1).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß anstelle eines Aktivitätsverlustes eine Aktivitätssteigerung um 100 bis 200 %



auftritt, wenn die Elektrode einige Stunden in Gegenwart von Wasserstoff gerade im Spannungsbereich zwischen 400 und 800 mV betrieben wird. Durch die Gegenwart eines starken Reduktionsmittels wie Wasserstoff, der an der Elektrode oxydiert wird, wird vermutlich die vollständige Oxydation von WC zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{WO}_3$  verhindert, und es kommt im Laufe einiger Stunden zur Ausbildung einer aktiven Schicht, die vermutlich die Zusammensetzung  $\text{WC}_x\text{O}_y\text{H}_z$  hat.

Eine solche Schicht schützt die Elektrode ebenfalls vor weiterer Korrosion, so daß im weiteren Verlauf der Untersuchungen nun auch in Abwesenheit von Wasserstoff keine Korrosion mehr auftritt. Diese Schicht vergrößert zugleich sogar die Aktivität der Elektrode. Anstelle von Wasserstoff können als Reduktionsmittel auch andere Verbindungen eingesetzt werden, die an der Elektrode oxydiert werden. Hierzu gehören z.B. Schwefelwasserstoff, Formaldehyd und Hydrazin. Bei Verwendung der beiden letzteren ergibt sich noch ein besonderer Vorteil, da diese Verbindungen im Elektrolyten löslich sind, so daß die gesamte Oberfläche der Elektrode gleichmäßig mit dem Elektrolyten und dem Re-

duktionsmittel in Verbindung steht, wie es bei Gaselektroden, infolge ungleichmäßiger Porosität, nicht immer möglich ist.

Die Herstellung und "Aktivierung" von Elektroden mit Wolframcarbid als Katalysator soll in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden:

#### Beispiel 1

Die Elektroden sollen aus gesintertem Wolframcarbid bestehen. Zur Herstellung der Elektroden werden 10 g Wolframpulver der Korngröße ca  $1\text{ }\mu\text{m}$  und die der Metallmenge stöchiometrisch entsprechende Menge (0,653 g) Kohlenstoff (Ruß) etwa 3 h in einer Kugelmühle gemischt. Anschließend wird je 1 g dieser Mischung mit feinpulverisiertem Ammoncarbonat im Volumenverhältnis 40 : 60 gemischt, in eine zylindrische Pressform von 13 mm Durchmesser sorgfältig eingefüllt, damit keine Entmischung stattfindet, und mit einem Druck von  $5\text{ }\text{Mp}/\text{cm}^2$  verpreßt. Man erhält etwa 2 mm dicke Tabletten, aus denen das Ammoncarbonat unter Vakuum

bei 100°C ausgetrieben wird. Anschließend werden die Tabletten im Graphittiegel in einer Wasserstoffatmosphäre 3 h lang auf 1300°C erhitzt. Dabei bilden sich aus Metall und Kohlenstoff Carbidkörner, die sogleich fest aneinander sintern, während die beim Entfernen des Ammoncarbonats entstandenen Hohlräume weitgehend erhalten bleiben. Die so erhaltenen scheibenförmigen porösen Elektroden sind sehr stabil und können direkt als Anoden für Brennstoffzellen eingesetzt werden. Für die anodische Oxydation von Wasserstoff zeigen sie eine ausreichende Aktivität.

Mit einer solchen Elektrode (Nr. 1) wurden die in Fig. 4 dargestellten periodischen potentiodynamischen Stromspannungskurven erhalten. Bei einer Bezugsspannung von + 300 mV wird für die anodische Oxydation von Wasserstoff in 2-n  $H_2SO_4$  bei 70°C mit dieser Elektrode ohne Vorbehandlung eine Stromdichte von ca. 50 mA/cm<sup>2</sup> erreicht (Kurve a). Wird diese Elektrode danach ohne Zufuhr von Wasserstoff für 16 h auf eine Bezugsspannung von + 700 mV gebracht, so kann man bei einer nachfolgenden Messung unter Wasserstoff - wegen Ausbildung der inaktiven Oxidschicht auf der Elektrodenober-

009843/0970

fläche - nur noch eine Stromdichte von etwa  $35 \text{ mA/cm}^2$  bei + 300 mV erzielen (Kurve b). Eine auf diese Weise einmal auf der Elektrode gebildete inaktive Oxidschicht läßt sich elektrochemisch nicht reduzieren, auch nicht in Gegenwart von Wasserstoff.

Daher wurde für den nächsten Versuch eine neue Elektrode (Nr. 2) eingesetzt und für ca. 16 h in Gegenwart von Wasserstoff auf einer Bezugsspannung von + 700 mV gehalten. Die Aktivität dieser Elektrode für die anodische Oxydation von Wasserstoff wird durch diesen "Aktivierungs"prozeß gesteigert (Fig. 5). Bei einer Bezugsspannung von + 300 mV erreicht man nun statt  $50 \text{ mA/cm}^2$  (Kurve a) eine Stromdichte von  $110 \text{ mA/cm}^2$  (Kurve c). Noch wirkungsvoller ist eine Aktivierung der Elektrode in Gegenwart von Hydrazin. Hierfür wird eine dritte Elektrode (Nr. 3) in einer Lösung von  $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$  die  $0,2m \text{ N}_2\text{H}_4$  enthält, etwa 16 h lang auf eine Bezugsspannung von + 650 mV gebracht. Die Aktivität dieser Elektrode für den Wasserstoffumsatz bei einer Bezugsspannung von + 300 mV stieg von  $50 \text{ mA/cm}^2$  auf  $145 \text{ mA/cm}^2$  an.

009843/0970

Eine vierte Elektrode (Nr. 4) wurde in Gegenwart von Formaldehyd "aktiviert". Der Formaldehyd wurde der Schwefelsäure in einer Konzentration von 2 Mol/l zugesetzt und die Elektrode für 16 h auf einer Bezugsspannung von + 650 mV gehalten. Die Aktivität dieser Elektrode für die anodische Oxydation von Wasserstoff bei einer Bezugsspannung von + 300 mV stieg auf 125 mA/cm<sup>2</sup>.

Die Elektroden Nr. 2 bis 4 zeigten in 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C ohne Brennstoff nach dieser "Aktivierung" eine etwas verbreiterte Umladekurve, was auf eine Vergrößerung der Katalysatoroberfläche schließen läßt, aber im Bereich von 0 - 650 mV keine merkliche Korrosion (Fig. 6). Eine Elektrode (Nr. 5), die nur 2 h lang unter Wasserstoff auf einer Bezugsspannung von + 700 mV gehalten wurde, zeigte keine meßbare Veränderung der Aktivität.

Durch die erfindungsgemäße "Aktivierung" der Elektroden mit Wolframcarbid als Katalysator werden also zwei Verbesserungen erreicht:

1. Die Aktivität der Elektroden für die Wasserstoff-oxydation wird um den Faktor 2 bis 3 gesteigert und
2. Die Korrosion der Elektroden wird zu einem höheren Potential (  $> 650$  mV) verschoben.

Entsprechende Ergebnisse wurden auch mit Elektroden anderer Struktur, z.B. mit hydrophoben Gaselektroden mit PTFE-Gerüst (Beispiel 2) oder mit einem Katalysator, der Kohlenstoff in Über- oder Unterschuß aufweist (Beispiel 3), erzielt:

#### Beispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Sinterelektrode benötigt zum Betrieb einen Gasüberdruck von 0,5 bis 1,0 atü. Hierbei kann ein Teil des Wasserstoffs ungenutzt in den Elektrolyten entweichen. Das kann vermieden werden, indem die Elektrode mit einer hydrophoben Schicht versehen wird, die das Austreten des Elektrolyten auf der Gasseite der Elek-

00984340970

trode verhindert. Die Elektrode kann dann ohne Gasüberdruck betrieben werden. Hierbei verwendet man das Wolframcarbid in Pulverform und verarbeitet es in bekannter Weise mit einem pulverisierten thermoplastischen Kunststoff, wobei noch weitere Substanzen zur Erhöhung der Porosität oder der elektrischen Leitfähigkeit zugesetzt werden können. WC-Pulver ist in feiner Körnung ( $< 1 \mu\text{m}$ ) käuflich, es kann aber auch aus den gleichen Ausgangsstoffen wie in Beispiel 1 hergestellt werden, da sich der entstandene Sinterkörper in einer Kugelmühle leicht zu einem sehr feinen Pulver zermahlen läßt.

Zur Herstellung einer Elektrode geht man beispielsweise so vor, daß Wolframcarbidpulver (Korngröße  $\approx 1 \mu\text{m}$ ), Polyäthylenpulver, Aktivkohle (Oberfläche ca.  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  und Natriumsulfat im Volumenverhältnis 10 : 25 : 15 : 50 innig gemischt und etwa 10 g dieser Mischung in eine zylindrische Preßform von 48 mm Durchmesser gefüllt werden. Die Masse wird unter einem Druck von  $1 \text{ Mp}/\text{cm}^2$  verdichtet, dann wird die Preßform von einer Seite geöffnet. Eine sehr kleine Menge (etwa  $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ) Polyäthylenpulver wird auf den in der Form befindlichen Preßling aufgestäubt und eine Scheibe aus

009843/0970

porösem Polytetrafluoräthylen aufgelegt. Nun wird die Form wieder geschlossen und unter einem Druck von  $1 \text{ kp/cm}^2$  auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 30 Minuten wird die Preßform gekühlt und der Preßling entnommen. Nach Herauslösen des Natriumsulfats mit heißem Wasser ist die Elektrode betriebsbereit. Sie ist so hydrophob, daß bei einem Gasüberdruck von nur 1 Torr keine Elektrolyttropfen auf der Gasseite der Elektrode austreten.

Diese Elektrode zeigt in  $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$  bei  $70^\circ\text{C}$  ohne die erfindungsgemäße "Aktivierung" bei einer Bezugsspannung von + 300 mV eine Stromdichte von  $30 \text{ mA/cm}^2$  für die anodische Oxydation von Wasserstoff. Die im Vergleich zu Sinterelektroden geringe Stromdichte wird durch den geringeren Katalysatorgehalt der Elektrode erklärt.

Zur Aktivierung der Elektroden wurden von drei gleichen Elektroden die erste in Gegenwart von Wasserstoff, die zweite in Gegenwart von Formaldehyd und die dritte in Gegenwart von Hydrazin mittels eines Potentiostaten für 16 h auf einer Bezugsspannung von + 700 mV gehalten. Dabei steigt die Aktivität für die anodische Oxydation von Wasserstoff

009843/0970



bei + 300 mV auf 65 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 90 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 105 mA/cm<sup>2</sup> an.

### Beispiel 3

Besonders aktive Elektroden (sei es für die Verwendung nach Beispiel 1 oder nach Beispiel 2) erhält man, wenn das verwendete Wolframcarbid nicht genau stöchiometrisch entsprechend der Formel WC zusammengesetzt ist, sondern einen geringen Über- oder Unterschuß an Kohlenstoff enthält (bis etwa 5 Atom-%). Die Herstellung der Elektroden geschieht wie in Beispiel 1 oder 2 angegeben.

Die erreichbaren Stromdichten für die anodische Oxydation von Wasserstoff in 3n Schwefelsäure bei 70°C sind im allgemeinen etwas höher als bei Verwendung stöchiometrischen Wolframcarbids und betragen z.B. für eine Elektrode nach Beispiel 2 mit einem Wolframcarbid, das 3 Atom-% Kohlenstoff im Unterschuß enthält, ohne Aktivierung 35 mA/cm<sup>2</sup>, für eine in Gegenwart von Wasserstoff oder Formaldehyd oder

Hydrazin aktivierte Elektrode  $80 \text{ mA/cm}^2$  bzw.  $100 \text{ mA/cm}^2$   
bzw.  $120 \text{ mA/cm}^2$ .

Ähnliche Aktivitätssteigerungen wie die in den Beispielen  
1 bis 3 für den Umsatz von Wasserstoff dargelegten, ergeben  
sich für andere Brennstoffe, die an Wolframcarbid-Elektroden  
umgesetzt werden können, wie Hydrazin, Formaldehyd, Ameisen-  
säure oder Kohlenmonoxid.

009843/0970

078 03 11 11 11

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Aktivität von porösen Elektroden, die Wolframcarbid der chemischen Formel WC enthalten, für die anodische Oxydation von Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Brennstoffen, die Wasserstoff enthalten, in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit saurem Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden mindestens mit einer Fläche in einem sauren Elektrolyten angeordnet, in Gegenwart eines Reduktionsmittels auf ein Potential zwischen + 500 und + 800 mV (relativ zu einer Wasserstoffelektrode im selben Elektrolyten) gebracht und 5 bis 20 h bei diesem Potential gehalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel ein Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel Hydrazin verwendet wird.

009843/0970

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt für die erfindungsgemäße Behandlung der Elektrode verdünnte Schwefelsäure verwendet wird.

<sup>18</sup>  
Leerseite

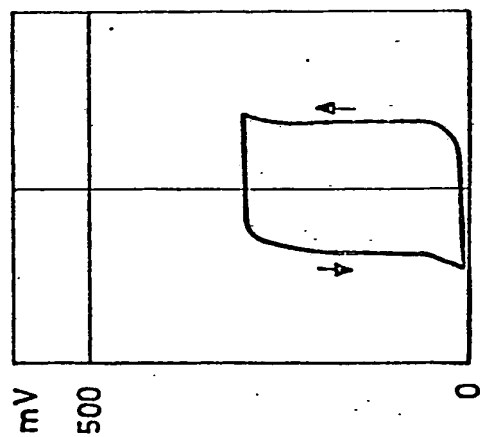


Fig. 1

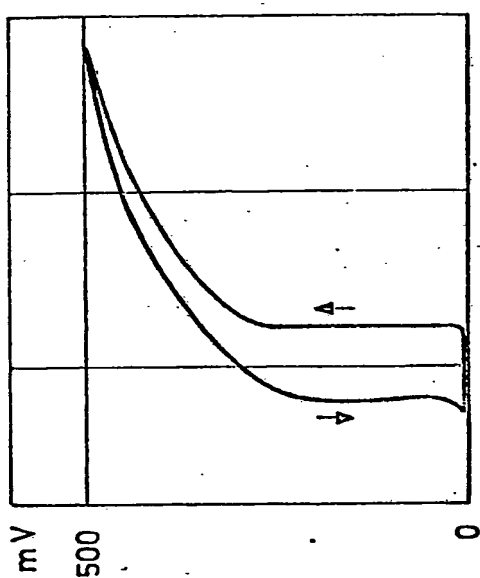


Fig. 2

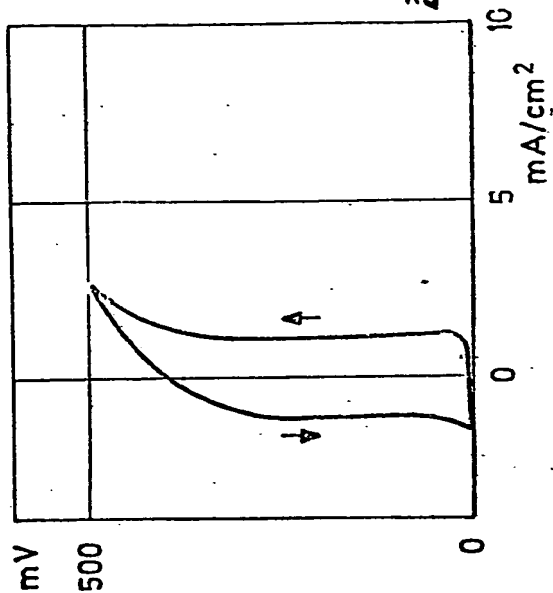


Fig. 3

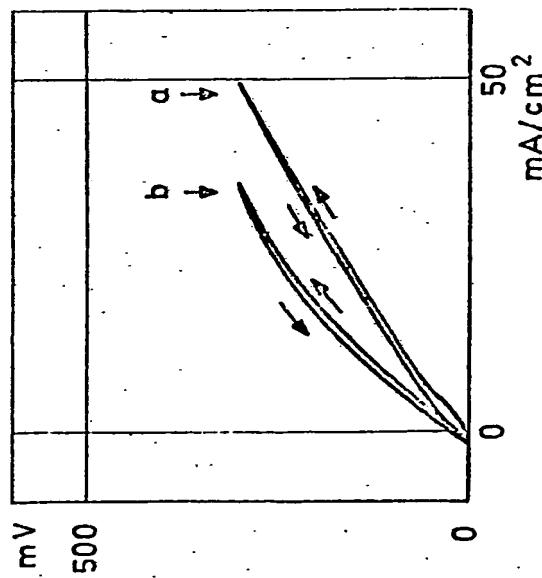


Fig. 4

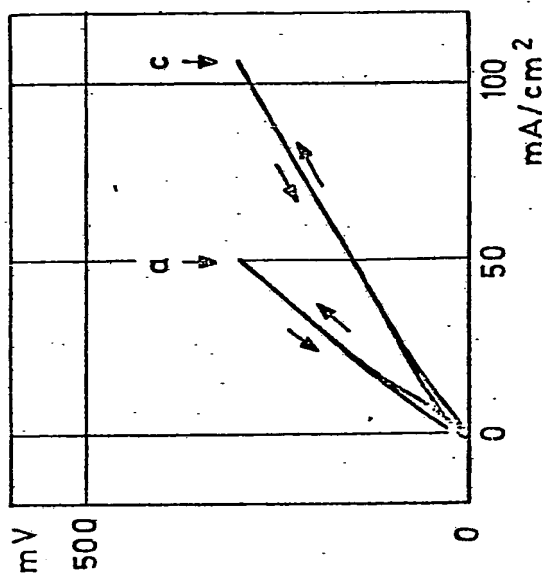


Fig. 5

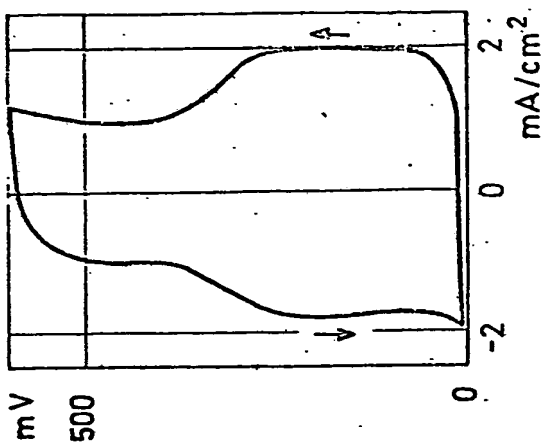


Fig. 6

009843/0970